

油汚染土壌の低環境負荷型オンサイト処理手法に関する研究

著者	中川 勇樹
号	10
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	環博第74号
URL	http://hdl.handle.net/10097/59056

氏 名	なかがわ ゆうき 中 川 勇 樹
授 与 学 位	博士 (環境科学)
学 位 記 番 号	環博第74号
学 位 授 与 年 月 日	平成25年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院環境科学研究科 (博士課程) 環境科学専攻
学 位 論 文 題 目	油汚染土壌の低環境負荷型オンサイト処理手法に関する研究
指 導 教 員	東北大学教授 井上 千弘
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 井上 千弘 東北大学教授 吉岡 敏明 東北大学教授 白鳥 寿一 東北大学准教授 須藤 孝一

論 文 内 容 要 旨

【緒論】

現在, 油汚染土壌の浄化に関してはコストと環境負荷の両面からの要求を満たす有効な処理方法が見出されていない状況にある。本研究では, 油汚染土壌の浄化に対して低環境負荷を考慮したオンサイト処理手法の確立を目指し, 現在実施あるいは検討されている代表的な化学的処理の方法である生石灰混合処理¹⁾, 及びフェントン処理²⁾を, 微生物処理との組み合わせが可能なものに改良した上で, 両者の組み合わせにより効果的に土壌中の油分を減少させる手法の基礎を確立することを目的とする。

【二酸化炭素吹き込みによる生石灰混合汚染土壌処理の改良】

生石灰混合処理後に微生物処理を適用できるよう改良するため, 生石灰混合処理と二酸化炭素通気との組み合わせについて実験的な検討を行った。生石灰の水和反応で生成する消石灰と二酸化炭素との反応の水分依存性を検討した。乾燥珪砂に消石灰を添加率が 10% となるように混合し, その後, 所定量の蒸留水を混合し, 作製した試料を 50 g 入れて密閉した袋に二酸化炭素を 6.0 dm³ 注入し, 5 分間振とう後, 24 時間静置し, 静置後の試料中の Ca の化学形態を示差熱分析装置により決定し, 土壌 pH の測定法を適用して試料の pH を決定した結果を Fig.1 に示す。含水率がわずか 0.5% (0.28 mmol/g) でも 0.5 mmol/g 程度の炭酸カルシウムが生成され, 含水率が增大するにつれて消石灰の含有量は減少し, 炭酸カルシウムの含有量が増大した。また, 含水率が 20% (11.1 mmol/g) 以上では消石灰が全て炭酸カルシウムに変換された。この際, 含水率が 0.5% における試料の pH は 12.4 と強

アルカリであるが、消石灰が全て炭酸カルシウムに変化した含水率 20%のときの pH は 9.0 となった。また、実験室規模、あるいは実施工現場で生石灰を 5%混合した土壤に二酸化炭素を通気することにより、従来の生石灰混合処理（生石灰 10%添加）と同等以上まで土壤温度を上昇させられることを示した。以上より、生石灰混合処理と二酸化炭

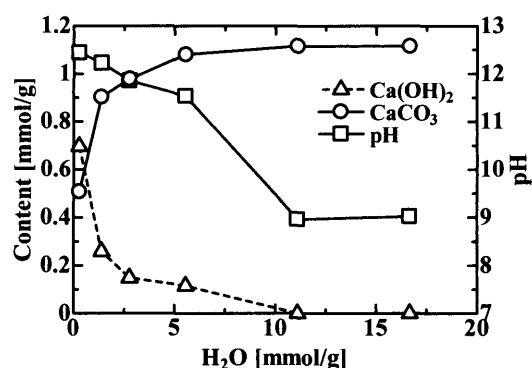


Fig.1 含水率と $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 の関係

素の通気処理の併用で、生石灰の使用量を半分程度まで低減させても、従来の生石灰混合処理（生石灰 10%添加）と同等以上まで土壤温度を上昇させることが可能であり、その際の土壤 pH は土壤微生物が生育可能な弱アルカリにできることを実証した。

【過酸化水素を用いた土壤中の油の酸化分解】

油汚染土壤の原位置処理での適用が行われているフェントン処理をオンサイト処理に適用可能で、かつ微生物処理との組み合わせが可能なものに改良するため、特に Fe^{2+} を添加せず中性領域で反応させるフェントンライク処理を中心に検討を行った。砂質系土壤試料（鉄含有率：5.3%，有機物含有率：0.1%未満， $D_{50}=760.4 \mu\text{m}$ ）を用いて、含水比の影響について Fe^{2+} 添加有無の両者において確認した。模擬汚染土壤（A 重油，1,000 mg/kg）を 50 cm³ ガラス製遠沈管に 10 g 入れ， FeSO_4 水溶液（ Fe^{2+} ：1.0 mmol）（ Fe^{2+} 無添加時は蒸留水）を入れた後に過酸化水素水（ H_2O_2 ：6.0 mmol）を添加後、瞬時に蓋をすることで密閉し、振とう機（振とう幅：20 mm，振とう数：200 min⁻¹）を用いて 1 時間振とうさせた。以上の処理を 4 回繰り返した後の残留油分濃度，さらに，残留油分中の脂肪族濃度，芳香族濃度を分析することで評価した。結果を Fig.2 に，含水比の最も小さい条件での脂肪族，芳香族の各炭素数の画分を Fig.3(a)，(b)に示す。

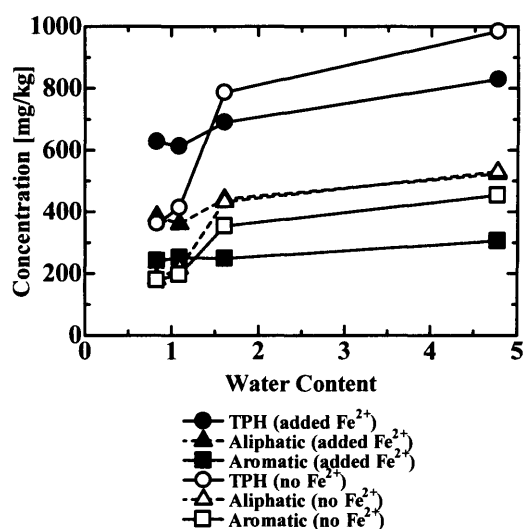


Fig.2 Fe^{2+} 添加有無における含水比の影響

Fig.2 より、フェントン処理、フェントンライク処理とも含水比が小さくなるほど油分分解が進行すること，特に低含水比側ではフェントンライク処理で残留油分量が大きく減少

することが認められる。また、脂肪族、及び芳香族について、フェントン処理では芳香族を優先的に分解するが、フェントンライク処理では両者の分解に差異がないことが明らかになった。また、Fig.3によると、フェントン処理では炭素数の小さい芳香族の分解が進行しているが、フェントンライク処理では脂肪族、芳香族の両者とも炭素数の大きい成分の分解も進行していることが認められた。また、処理後の液相の鉄の溶存量について分析したところ、フェントンライク処理では Fe^{2+} 、 Fe^{3+} の両者とも検出されなかった。以上の結果から、フェントンライク処理は Fe^{2+} や Fe^{3+} 等の遷移金属イオンを触媒として反応が進行するフェントン反応とは異なる反応機構で進行し、土粒子表面に吸着している油分に対してラジカルが作用し、それらの分解が進行している

といった機構が想定された。また、フェントン処理は通常、pH を 2～3 程度に調整するが、フェントンライク処理後の液相の pH について測定した結果、含水比によらず 7.0 を示していた。

以上より、油汚染土壤にフェントンライク処理を適用することにより、処理後の土壤を微生物処理との組み合わせが可能な中性に維持し、フェントン処理よりも高い分解率で分解でき、かつ脂肪族、芳香族ともに分解できることが示された。

【化学的処理と微生物処理との組み合わせに関する検討】

前 2 章で示した改良された化学的処理手法の土壤微生物への影響と化学的処理によって除去されない油分の土壤微生物による分解を検討した。模擬汚染土壤（A 重油，10,000 mg/kg）1 kg に対して、①化学的処理未実施，②フェントンライク処理 4 回実施，③フェントンライク処理 4 回実施後、炭酸カルシウム 10% 添加 + 80℃ 恒温槽内に 24 時間静置，について 30℃ の恒温槽内に静置し、攪拌による空気の供給，及び水分補給を適宜行うことで化学的処理後の残留油分に対する微生物による分解挙動について確認した。油分濃度の

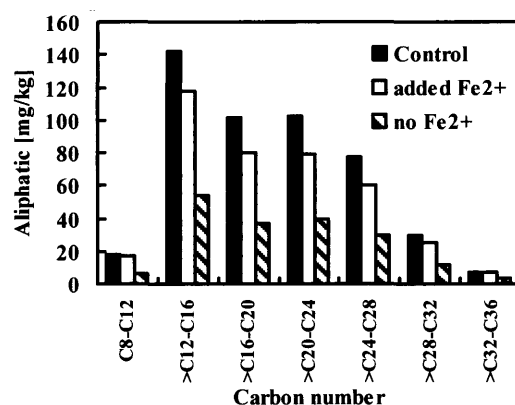


Fig.3(a) 各炭素数の残留濃度
(脂肪族，含水比：0.83)

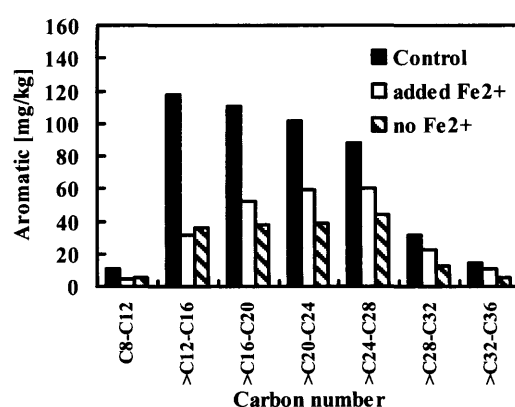


Fig.3(b) 各炭素数の残留濃度
(芳香族，含水比：0.83)

経時変化, 生菌数の経時変化をそれぞれ Fig.4, Fig.5 に示す。

Fig.4 によると, ①の実験において, 実験開始 14 日後で油分濃度が大幅に減少しているのが認められる。また, ②の実験においても, 最初の 30 日間で油分濃度が大幅に減少している。さらに, 全ての実験において, 時間の経過とと

もに徐々に油分量が減少していく様子がみられた。Fig.5 によると, 化学的処理によって生菌数は減少するが, 7 日後には全ての実験において生菌数が大幅に増殖しているのがわかる。炭酸カルシウムを混合した実験の土壌 pH は 9.6 を示しており弱アルカリ雰囲気であったが, 土壌 pH が 7.7 程度である他の実験と同様に生菌数が大幅に増殖している。また遺伝子解析に

より, いずれの処理においても最初の 30 日間では微生物叢にほとんど変化は生じなかった。これらの結果より, 本研究での化学的処理は土壤微生物に大きく影響を及ぼさず, 油分解能を有する微生物が継続的に活動していることが示された。

【結論】

本研究では, 油汚染土壌のオンサイト処理技術である生石灰混合処理とフェントン処理について, 環境負荷の少ない手法への改良を行い, それら化学的処理と微生物処理の組み合わせの可能性について検討した。

生石灰混合処理に二酸化炭素通気を組み合わせることにより, 単独処理と同等の温度上昇を実現しながら土壌の高アルカリ化を防ぐことが可能であった。また, フェントン処理については Fe^{2+} を添加せずに過酸化水素のみを添加する処理 (フェントンライク処理) とすることで, より高い分解効果が得られるとともに, 土壌の強酸性化を防ぐことができた。これらの化学的処理の後に微生物処理を継続的に行うことにより, 化学的処理によって除去されなかった油分の減少が確認でき, 同時に微生物も増殖していくことが認められ, 化学的処理後の微生物処理が可能であることが示された。本研究で提案する 2 つの化学的処理と微生物処理の組み合わせにより, 環境負荷を少なくしながら有効に油汚染を除去でき

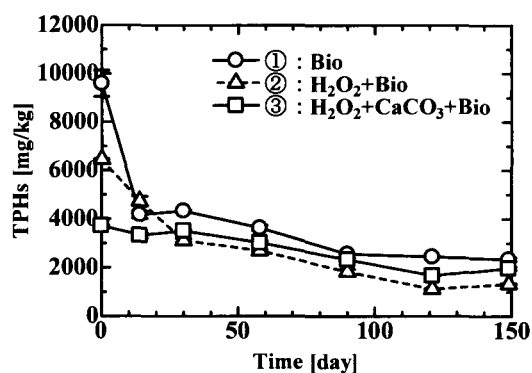


Fig.4 油分濃度の経時変化

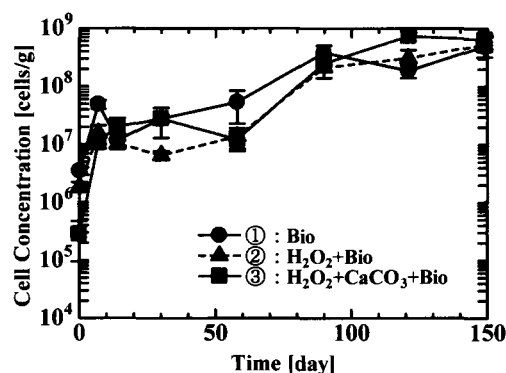


Fig.5 生菌数の経時変化

るオンサイト処理を実現できる。

(参考文献)

- 1) 株式会社フジ・テクノシステム：土の環境圏，(1997)
- 2) C. Walling : Accounts of Chemical Research, 8(1975), 125-131.

論文審査結果の要旨

油汚染土壌の浄化に関してはリスクの早期低減とコスト低減の両面からの要求を満たす有効な処理方法が見出されていない状況にある。本研究では油汚染土壌の浄化に対してこれらの要求を満たすような処理手法の確立を目指し、代表的な化学的処理の方法である生石灰混合処理及びフェントン処理を、微生物処理との組み合わせが可能なものに改良した上で、両者の組み合わせにより効果的に土壌中の油分を減少させる手法の基礎を確立することを目的とした。

論文は全5章で構成されている。

第1章は緒論であり、本研究の背景及び目的を述べている。

第2章では、生石灰混合処理後に微生物処理を適用できるよう改良するための実験的な検討を行った。生石灰混合処理と二酸化炭素の通気処理の併用で、生石灰の使用量を半分程度まで低減させても、従来の生石灰混合処理（生石灰 10%添加）と同等以上まで土壌温度を上昇させることが可能であり、その際の土壌 pH は土壌微生物が生育可能な弱アルカリにできることを実証した。

第3章では、油汚染土壌の原位置処理での適用が行われているフェントン処理をオンサイト処理に適用可能で、かつ微生物処理との組み合わせが可能なものに改良するため、特に Fe^{2+} を添加せず中性領域で反応させるフェントンライク処理を中心に検討を行った。油汚染土壌にフェントンライク処理を適用することにより、処理後の土壌を中性に維持でき、フェントン処理よりも高い分解率で分解できることを実証した。また土壌系におけるフェントンライク処理の反応機構はこれまで検討されてこなかったが、本研究によりその概要が初めて明らかにされた。

第4章では、前2章で示した改良された化学的処理手法の土壌微生物への影響と化学的処理によって除去されない油分の土壌微生物による分解を検討した。これらの化学的処理は土壌微生物に大きく影響を及ぼさず、化学的処理後も油分解能を有する微生物が継続的に活動し、化学的処理で除去されなかった油分を分解することが初めて示された。

第5章は総括であり、論文全体の成果のまとめと今後の展望について述べている。

以上要するに本論文は、油汚染土壌の処理技術である生石灰混合処理とフェントン処理を微生物処理との組み合わせが可能なものに改良し、これらの化学的処理により高濃度汚染の部分のリスク低減を行うとともに、残存する低濃度汚染の部分に対し微生物処理を継続的に行うことにより、低コストの浄化を実現可能にすることを示したものであり、環境科学、特に土壌・地下水汚染に関する環境修復学に寄与するものは大きい。またこれらの成果は、ラジカル反応、微生物工学などの基礎科学の発展にも寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（環境科学）の学位論文として合格と認める。